明細書

空気入りラジアルタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、空気入りラジアルタイヤ、特にロードノイズ及びフラットスポットが低く、高 速耐久性が高い空気入りラジアルタイヤに関するものである。

背景技術

- [0002] 現在、乗用車用ラジアルタイヤのベルトには、主としてタイヤの赤道面に対し或るコード角度に傾斜配列されたスチールコードを含有する少なくとも2枚のベルト層が、これら層中のコードが互いに交差するようにして用いられ、またタイヤ走行時の安定性を確保するため、特に高速走行時におけるベルト層の剥離(特にベルト層端部で顕著に起こる剥離)を防止し耐久性を向上させるために、該ベルトの径方向外側にナイロンコード等よりなるベルト補強層が配置されている。
- [0003] 現在、高速耐久性を向上させるために、ベルト補強層を採用することは一般的となっており、該ベルト補強層におけるコードの材質としては低発熱、低コストのナイロンが主として用いられている。しかしながら、かかるベルト補強層を具えたラジアルタイヤにおいて、近年、ロードノイズの低減、フラットスポットの低減、及び高速走行時のベルト層端部の迫出し性の更なる改善が求められている。
- [0004] かかる改善策として、ナイロンに比べ高弾性であり、かつガラス転移点(Tg)が高くてロードノイズ及びフラットスポットの低減に有効な芳香族ポリアミド(アラミド)等よりなる高弾性コードをベルト補強層に適用しているが、該高弾性コードは高価であるため、コストの点で問題がある。
- [0005] また、ナイロンに比べて高弾性でありながら低コストな材質としてポリエチレンテレフタレート(PET)が知られているが、ポリエチレンテレフタレートは高温時の弾性率の低下が大きく、高速走行時にタイヤ温度が上昇すると充分な迫り出し抑制効果を発現できないという問題を有している。また、ポリエチレンテレフタレートからなるフィラメントは、表面に官能基を有していないため、通常のRFL接着剤液による接着剤処理では、ナイロンに比べてゴムとの接着性が大きく劣る。そのため、ポリエチレンテレフタ

- レートをベルト補強層に使用することでロードノイズ及びフラットスポットを低減できる ものの、高速耐久性が大きく低下してしまうという問題があった。
- [0006] これに対し、ポリエチレンテレフタレートよりなるコードをベルト補強層に使用したタイヤの高速耐久性を改善するために、該コードのゴムとの接着性を改善する手法が多数提案されている(特開2001-9927号公報、特開2001-63312号公報、特開2001-98245号公報、特開2000-248254号公報参照)。 発明の開示
- [0007] しかしながら、上記特許文献に記載の手法でポリエチレンテレフタレートコードの接着性を改善しても、ナイロンコードの接着性には及ばず、ポリエチレンテレフタレートコードをベルト補強層に適用したタイヤは、ナイロンコードをベルト補強層に適用したタイヤは、ケイロンコードをベルト補強層に適用したタイヤよりも依然として高速耐久性が劣っていた。
- [0008] そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、ポリエチレンテレフタレートコードをベルト補強層に適用しつつ高速耐久性を向上させた空気入りラジアルタイヤを提供することにある。
- [0009] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、ポリエチレンテレフタレートコードをベルト補強層に適用したタイヤにおいて、該コードの弾性率を一定以上の値に規定することで、高速走行時のベルトの迫り出し量が抑制でき、タイヤの踏み込み・踏み出し時の応力が低減して、タイヤの高速耐久性が改善されることを見出し、本発明を完成させるに至った。
- [0010] 即ち、本発明の空気入りラジアルタイヤは、ラジアルカーカスと、該カーカスのクラウン部の半径方向外側に配した少なくとも二枚のベルト層からなるベルトと、該ベルトの半径方向外側に配したベルト補強層とを備える空気入りラジアルタイヤにおいて、前記ベルト補強層がポリエチレンテレフタレートからなるコードをタイヤ周方向に連続して螺旋状に巻回してなり、前記コードは、160℃で測定した29.4N荷重時の弾性率が2.5mN/dtex・%以上であることを特徴とする。
- [0011] 本発明において、160℃で測定した29.4N荷重時の弾性率は、160℃で測定したコードの荷重-伸び曲線の荷重29.4Nに対応する点における接線の傾き(N/%)を、1dtex当りの値に換算することで算出される。ここで、荷重-伸び曲線の荷重29.4Nに

対応する点における接線の傾きとは、図1に示すようなコードの荷重-伸び曲線Cの 荷重29.4Nに相当する点における接線Sの傾きを意味する。

- [0012] 本発明の空気入りラジアルタイヤの好適例においては、前記コードが、熱可塑性重合体(A)、熱反応型水性ウレタン樹脂(B)及びエポキシ化合物(C)を含み、前記熱可塑性重合体(A)の主鎖が付加反応性のある炭素-炭素二重結合を実質的に有せず、ペンダント基として架橋性を有する官能基を少なくとも1つ有する接着剤組成物で接着剤処理されてなる。
- [0013] 本発明の空気入りラジアルタイヤの他の好適例においては、前記コードが、熱可塑性重合体(A)、熱反応型水性ウレタン樹脂(B)、エポキシ化合物(C)及びゴムラテックス(D)を含み、前記熱可塑性重合体(A)の主鎖が付加反応性のある炭素-炭素二重結合を実質的に有せず、ペンダント基として架橋性を有する官能基を少なくとも1つ有する接着剤組成物で接着剤処理されてなる。
- [0014] ここで、前記熱可塑性重合体(A)の主鎖が直鎖状構造を主体としたエチレン性付加重合体及び/又はウレタン系高分子重合体よりなり、前記ペンダント基としての架橋性を有する官能基がオキソザリン基、ビスマレイミド基、(ブロックド)イソシアネート基、アジリジン基、カルボジイミド基、ヒドラジノ基、エポキシ基及びエピチオ基のうち少なくとも1つであるのが更に好ましい。
- [0015] 本発明の空気入りラジアルタイヤの他の好適例においては、前記コードが、 6.9×10^{-2} N/tex以上の張力をかけて接着剤処理(ディップ処理)を施してなる。
- [0016] 本発明の空気入りラジアルタイヤの他の好適例においては、前記コードは、下記式 (I):

$$\alpha = T \times D^{1/2}$$
 ··· (I)

[式中、 α は撚り係数で、Tは撚り数(回/100mm)、Dはコードの総繊度(dtex)を示す] で表される撚り係数 α が500〜2500である。

- [0017] 本発明の空気入りラジアルタイヤの他の好適例においては、前記コードは、加硫前のコード原長に対する加硫後のタイヤ中での伸び率が2%以下である。
- [0018] 本発明の空気入りラジアルタイヤの他の好適例においては、前記コードは、総繊度が1000~3500dtexである。

[0019] 本発明によれば、ポリエチレンテレフタレートコードをベルト補強層に適用したタイヤにおいて、該コードの弾性率を一定以上の値に規定することで、高速耐久性が改善された空気入りラジアルタイヤを提供することができる。該タイヤにおいては、高速走行時のベルトの迫り出し量が抑制され、タイヤの踏み込み・踏み出し時の応力が低減されているため、コードのゴムとの接着力がナイロンコードに比べて不足することに起因する高速耐久性の低下が充分に補われている。また、特定の化合物を含む接着剤組成物で前記コードを接着剤処理することで、高温時のゴムとの接着性を向上させ、高速耐久性を更に向上させることができる。

図面の簡単な説明

- [0020] [図1]図1は、コードの荷重一伸び曲線を示す図である。 [図2]図2は、本発明の空気入りラジアルタイヤの一実施態様の断面図である。 発明を実施するための最良の形態
- [0021] 以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の空気入りラジアルタイヤは、ラジアルカーカスと、該カーカスのクラウン部の半径方向外側に配した少なくとも二枚のベルト層からなるベルトと、該ベルトの半径方向外側に配したベルト補強層とを備え、該ベルト補強層がポリエチレンテレフタレートからなるコードをタイヤ周方向に連続して螺旋状に巻回してなり、前記コードは、160℃で測定した29.4N荷重時の弾性率が2.5mN/dtex・%以上であることを特徴とする。ここで、弾性率を160℃で測定するのは、タイヤ内部の温度は高速走行するに従って上昇し、高速走行試験でタイヤ故障が起こる時点ではベルト補強層の温度が160℃に達しているからである。特に、ポリエチレンテレフタレートは、常温時に比べ高温時での弾性率の低下が大きく、常温で高弾性なコードであっても、高温時に高い弾性率を維持できなければ、十分な迫り出し抑制効果を発現できないため、高温時の弾性率が重要な意義を持つ。
- [0022] 本発明の空気入りラジアルタイヤのベルト補強層に適用するポリエチレンテレフタレートよりなるコードは、160℃で測定した29.4N荷重時の弾性率が2.5mN/dtex・%以上である。160℃で29.4N荷重時のコードの弾性率を2.5mN/dtex・%以上にすることで、高速走行時のベルトの迫り出し量を抑制でき、タイヤの踏み込み・踏み出し時の応力を低減して、高速耐久性を改善することができる。これにより、ポリエチレンテレフ

タレートの接着性がナイロンの接着性よりも劣ることに起因する高速耐久性の低下を 補い、十分な高速耐久性を発現させることができる。

- [0023] 本発明の空気入りラジアルタイヤにおいて、ベルト補強層に適用するポリエチレンテレフタレートコードの160℃での弾性率を向上させるためには、高張力下でディップ処理を行うのが好ましい。本発明者は、ディップ処理時のコードにかかる張力を調整し、種々の弾性率のポリエチレンテレフタレートコードを作製し、得られたディップコードをゴム引きし、ベルト補強層に適用してその高速耐久性を検討した結果、コードの160℃で測定した29.4N荷重時の弾性率が2.5mN/dtex・%に達した時点で、接着性の不足に起因する高速耐久性の低下分を、弾性率の向上による迫り出し抑制効果の向上によって補うことができ、ナイロンコードをベルト補強層に適用したタイヤと同等の高速耐久性を実現できることを見出した。
- [0024] ここで、コードを十分に高弾性化するためには、接着剤処理を行う際の張力を6.9×10⁻²N/tex以上にするのが好ましい。接着剤処理時の張力が6.9×10⁻²N/tex未満では、コードの高温時の弾性率を充分に向上させることが難しくなる。但し、コードの高弾性化方法は、これに限られるものではなく、コードの低燃り化等他の方法であってもよい。上記接着剤処理は、ドライ処理、ホット処理、ノルマライズ処理等から構成され、張力以外に温度及び時間を適宜調節して行う。本発明においては、1浴処理、2浴処理のいずれで接着剤処理を行ってもよいが、2浴処理で行うのが好ましく、6.9×10⁻²N/tex以上の張力を2浴のホット処理時にコードにかけるのが好ましい。
- [0025] 上記ポリエチレンテレフタレートコードは、下記式(I): $\alpha = T \times D^{1/2} \quad \cdots \quad \text{(I)}$

[式中、αは撚り係数で、Tは撚り数(回/100mm)、Dはコードの総繊度(dtex)を示す]で表される撚り係数 α が500~2500であるのが好ましい。該コードの撚り係数 α が500未満では、フィラメントの拘束力が弱く、接着が不十分であり、2500を超えると、迫り出し抑制効果を得るに十分な弾性率が発揮できない。

[0026] また、上記ポリエチレンテレフタレートコードは、総繊度が1000~3500dtexであるのが好ましい。該コードの総繊度が1000dtex未満では、迫り出し抑制効果を得るに十分な弾性率が発揮できなく、3500dtexを超えると、打ち込みを密にできず、単位幅当り

の剛性が十分に確保できないからである。

- [0027] ところで、生タイヤは、加硫時にタイヤ径方向に数%拡張するため、ベルト補強層に用いるコードの弾性率が高いと、加硫成形時にタイヤの拡張に追随できず、ベルト補強層中のコードとベルト層中のスチールコードとがゴムを介さずに直接接触してしまう可能性がある。そのため、予め生タイヤの径をある程度の大きさに設計すると共に、ゴム引きコードを巻回してベルト補強層を形成する際の張力を適宜調節してベルトとコード間のゲージを十分に確保する必要がある。そこで、上記ポリエチレンテレフタレートコードは、加硫前のコード原長に対する加硫後のタイヤ中でのコードの伸び率が2%以下であるのが好ましい。2%以上のコード伸び率でタイヤを成形した場合、ポリエチレンテレフタレートコードとベルトとが接触してしまい、走行中にベルト端でセパレーションを起こしやすくなる。
- [0028] 本発明の空気入りラジアルタイヤにおいては、熱可塑性重合体(A)、熱反応型水性ウレタン樹脂(B)及びエポキシ化合物(C)を含む接着剤組成物、又はこれら(A) ~(C)に加えゴムラテックス(D)を含む接着剤組成物であって、前記熱可塑性重合体(A)の主鎖が付加反応性のある炭素-炭素二重結合を実質的に有せず、ペンダント基として架橋性を有する官能基を少なくとも1つ有することを特徴とする接着剤組成物で、前記ポリエチレンテレフタレートコードを接着剤処理するのが好ましい。上記接着剤組成物で接着剤処理することで、コードの高温下でのゴムとの接着性を向上させることができる。
- [0029] 従来、ポリエチレンテレフタレートコードの接着剤処理としては、エポキシ又はイソシアネートをコード表面に塗布し、その上にレゾルシンとホルムアルデヒドとラテックスとを混合してなる樹脂(以下、RFL樹脂と称す)で処理する、所謂2裕処理が行われている。しかしながら、このような手段では1裕に用いる樹脂が非常に固くなり、コードへの歪み入力が増大し、コード疲労性が低下してしまう。また、このような樹脂は、常温では充分なコードーゴム間接着力を発現させることができるが、130℃以上の高温下では極端に接着力が低下してしまうという問題を有していた。これに対し、ペンダント基として架橋性を有する官能基を少なくとも1つ有し、付加反応性のある炭素一炭素二重結合を主鎖構造に実質的に含有しない熱可塑性重合体(A)と熱反応型水性ウ

レタン樹脂(B)とエポキシ化合物(C)の混在した1浴混合液を用いることで、コードを 硬化させることなく且つ180℃以上の高温下でもゴムとの接着を充分に確保すること ができる。

- [0030] 上記熱可塑性重合体(A)の主鎖は、直鎖状構造を主体とし、該主鎖としては、例えば、アクリル系重合体、酢酸ビニル系重合体、酢酸ビニル・エチレン系重合体などのエチレン性付加重合体、またはウレタン系高分子重合体が好ましい。但し、熱可塑性重合体(A)は、ペンダント基の官能基が架橋することにより、高温下での樹脂流動性を抑制し、樹脂の破壊強力を確保するという機能を有していればよく、エチレン性付加重合体及びウレタン系高分子重合体に限定されるものではない。
- [0031] また、上記熱可塑性重合体(A)のペンダント基の官能基としてはオキソザリン基、ビスマレイミド基、(ブロックド)イソシアネート基、アジリジン基、カルボジイミド基、ヒドラジノ基、エポキシ基、エピチオ基等が好ましい。
- 前記エチレン性付加重合体を構成する単量体としては、炭素-炭素二重結合を1 [0032]つ有するエチレン性不飽和単量体、炭素-炭素二重結合を2つ以上含有する単量 体が挙げられる。ここで、炭素-炭素二重結合を1つ有するエチレン性不飽和単量体 としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等の α-オレフィン類;スチレ ン、α-メチルスチレン、モノクロロスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、スチ レンスルホン酸ナトリウム等の α, β-不飽和芳香族単量体類;イタコン酸、フマル酸、 マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、ブテントリカルボン酸等のエチレン性カルボン 酸類及びその塩;無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物;(メタ)アクリル酸メ チル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキ シル、(メタ)アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエ チル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル等の不飽和カルボン酸のエステル類;イタコン 酸モノエチルエステル、フマル酸モノブチルエステル、マレイン酸モノブチルエステ ル等のエチレン性ジカルボン酸のモノエステル類;イタコン酸ジエチルエステル、フマ ル酸ジブチルエステル等のエチレン性ジカルボン酸のジエステル類;アクリルアミド、 マレイン酸アミド、N-メチロールアクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド 、メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミ

ド、マレイン酸アミド等の α , β -エチレン性不飽和酸のアミド類; 2-ヒドロキシエチル(メ タ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の水酸基含有モノマー :アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、フマロニトリル、α-クロロアクリロニトリル等の不 飽和ニトリル類:メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル 類:ビニルケトン:ビニルアミド:塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビ ニリデン等の含ハロゲンα, β-不飽和単量体類;酢酸ビニル、吉草酸ビニル、カプ リル酸ビニル、ビニルピリジン等のビニル化合物;2-イソプロペニル-2-オキサゾリン 等の付加重合性オキサゾリン類:ビニルピロリドン等の複素環式ビニル化合物;ビニ ルエトキシシラン、α-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の不飽和結合含有シ ラン化合物等が挙げられ、これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。本 発明においては、これら単量体のラジカル付加重合により重合体(A)を得ることが好 ましい。また、主鎖骨格を構成する単量体で、炭素-炭素二重結合を2つ以上含有 する単量体としては、1.3-ブタジエン、2-メチル-1.3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3 -ブタジエン、クロロプレン等のハロゲン置換ブタジエン等の共役ジエン系単量体等 が挙げられ、また、非共役ジエン系単量体としては、ビニルノルボルネン、ジシクロペ ンタジエン、1.4-ヘキサジエン等の非共役ジエン系単量体等が挙げられ、これらは 単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0033] 前記エチレン性付加重合体は、炭素-炭素二重結合1つ有するエチレン性不飽和 単量体及び炭素-炭素二重結合を2つ以上含有する単量体由来の単位からなり、全 単量体の仕込み量を基準として硫黄反応性のある炭素-炭素二重結合が、単量体 組成比で10mol%以下であるのが好ましく、0mol%であるのが更に好ましい。
- [0034] 上記エチレン性付加重合体に、架橋性を有する官能基を導入して、上記熱可塑性 重合体(A)とする方法は、特に限定されない。例えば、オキサゾリンを有する付加重 合性単量体、エポキシ基を有する付加重合性単量体、マレイミドを有する付加重合 性単量体、ブロックドイソシアネート基を有する付加重合性単量体、エピチオ基を有 する付加重合性単量体等を、上記エチレン性付加重合体を重合する際に共重合さ せる方法等を採用することができる。
- [0035] また、前記ウレタン系高分子重合体は、主に、ポリイソシアネートと、2個以上の活性

水素を有する化合物とを重付加反応させて得られるウレタン結合や、ウレア結合等のイソシアネート基と活性水素の反応に起因する結合を、多数分子内に有する高分子重合体である。なお、イソシアネート基と活性水素の反応に起因する結合のみならず、活性水素化合物分子内に含まれるエステル結合、エーテル結合、アミド結合、および、イソシアネート基同士の反応で生成するウレトジオン、カルボジイミド等をも含む重合体であってもよい。

[0036] 上記熱反応型水性ウレタン樹脂(B)としては、一分子中に、2個以上の熱解離性のブロックされたインシアネート基を有する樹脂が好ましい。例えば、下記一般式(II):

$$\begin{array}{c} \text{(NHCOZ)}_m \\ \mid \\ \text{(YCONH)}_p - \text{A--NHCO]}_n \ \text{X} \ \cdots \ \text{(II)} \end{array}$$

[式中、Aは官能基数3~5の有機ポリインシアネート化合物のインシアネート残基を示し、Yは熱処理によりインシアネート基を遊離するブロック剤化合物の活性水素残基を示し、Zは分子中、少なくとも1個の活性水素原子および少なくとも1個のアニオン形成性基を有する化合物の活性水素残基を示し、Xは2~4個の水酸基を有し平均分子量が5000以下のポリオール化合物の活性水素残基であり、nは2~4の整数であり、p+mは2~4の整数(m≥0.25)である]で表される熱反応型水性ポリウレタン化合物等が特に好ましい。

[0037] 上記エポキシ化合物(C)は、1分子中に2個以上、好ましくは4個以上のエポキシ 基を含む化合物であればよく、エポキシ基を含む化合物、多価アルコール類とエピク ロロヒドリンとの反応生成物が好ましい。エポキシ化合物の具体例としては、ジエチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ポリエチレン・ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール・ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール・ジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオール・ジグリシジルエーテル、グリセロール・ポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパン・ポリグリシジルエーテル、ポリグリセロール・ポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトール・ポリグリシジルエーテル、ジグリセロール・ポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトール・ポリグリシジルエーテル、ジグリセロール・ポリグリシジ

シジルエーテル、ソルビトール・ポリグリシジルエーテル等の多価アルコール類とエピクロロヒドリンとの反応生成物;フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂;ビスフェノールA型エポキシ樹脂等が挙げられる。

- [0038] また、ゴムラテックス(D)としては、ビニルピリジンースチレンーブタジエン共重合ラテックス、スチレンーブタジエン共重合ラテックス等が好ましいが、特に限定されるものではない。
- [0039] 上記ポリエチレンテレフタレートコードは、上記(A)、(B)、(C)の3種を1浴処理液として用い、2浴処理液としては通常のRFL液を用いるのが好ましい。また、上記(A)、(B)、(C)、(D)の混合液を1浴のみで処理することも可能である。なお、これら各成分は乾燥重量比率で(A)が接着剤組成物の乾燥重量の2~75%、(B)が15~87%、(C)が11~70%、(D)が20%以下であるのが好ましい。
- [0040] 本発明のラジアルタイヤのベルト補強層は、上記ポリエチレンテレフタレートコードを接着剤処理した後、ゴム引きして幅狭のストリップとした後、タイヤ周方向に連続して螺旋状に巻回して形成される。本発明のタイヤにおいては、ベルト補強層に用いるコード以外に特に制限はなく、通常の部材を用いて、通常の方法で製造することができる。
- [0041] 以下に、図を参照して本発明の空気入りラジアルタイヤを詳細に説明する。図2は、本発明の空気入りラジアルタイヤの一実施態様の断面図である。図2に示すタイヤは、一対のビード部1と、一対のサイド部2と、トレッド部3と、該ビード部1に埋設されたビードコア4間にトロイド状に延在させたカーカス5と、該カーカス5のクラウン部でタイヤ半径方向外側に配した少なくとも二枚のベルト層からなるベルト6と、該ベルト6のタイヤ半径方向外側でベルト6の全体を覆うように配置したベルト補強層7Aと、該ベルト補強層7Aの両端部のみを覆うように配置された一対のベルト補強層7Bとからなる。ここで、ベルト補強層7A、7Bは、タイヤ周方向に対し実質的に平行に配列したコードのゴム引き層からなる。図示例のタイヤは、ベルト補強層7A及び7Bを備えるが、ベルト補強層7A及び7Bのいずれか一方が省略されたタイヤも本発明のタイヤの一実施態様である。また、図示例のタイヤにおいては、ベルト補強層7A、7Bは一層で

あるが、二層以上であってもよい。

[0042] 以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例 に何ら限定されるものではない。

[0043] <実施例>

WO 2005/032854

表1に示す構造のコードに対し、2裕処理にてディップ処理を行った。ディップ処理の1裕は、16.5質量%(固形分)のエポクロスK1010E[(株)日本触媒製、固形分濃度40%、2-オキソザリン基を含有するアクリル・スチレン系共重合体エマルジョン、ポリマーTg:-50℃、オキサゾリン基量:0.9mmol/g·solid]と、6質量%(固形分)のエラストロンBN27[第一工業製薬(株)製、固形分濃度30%、メチレンジフェニルの分子構造を含む熱反応型水性ウレタン樹脂]と、7.5質量%のデナコールEX614B[ナガセ化成工業(株)製、ソルビトールポリグリシジルエーテル]と、70質量%の水とからなる

- [0044] また、ディップ処理の2裕は、水 524.01質量部と、レゾルシン 15.12質量部と、37% のホルムアルデヒド 16.72質量部と、10%の苛性ソーダ 4.00質量部とからなるレゾルシン・ホルムアルデヒド熟成液556.85質量部に、ビニルピリジンースチレンーブタジエン共重合体ラテックス[JSR0655、JSR(株)製、固形分濃度41%] 233.15質量部と、スチレンーブタジエン共重合体ラテックス[JSR2108、JSR(株)製、固形分濃度40%] 207.00質量部とを添加した後、室温で16時間熟成して調製した。
- [0045] 上記1浴及び2浴を用い、1浴のドライ温度205℃、1浴のドライ時間60秒、1浴のドライ処理時の張力1.2kg/本、2浴のドライ温度150℃、2浴のドライ時間160秒、2浴のドライ処理時の張力1.2kg/本でドライ処理した後、表1に示す張力、温度、処理時間で2浴ホット処理を行った。
- [0046] 次に、上記接着剤処理を施したコードをベルト補強層に用いたタイヤサイズ:205/65R15の空気入りラジアルタイヤを作製した。ここで、ベルト補強層は、上記接着剤処理を施したコードを、天然ゴム 60.0質量部、SBR 40.0質量部、HAF級カーボンブラック 45.0質量部、スピンドルオイル 2.0質量部、亜鉛華 3.0質量部、老化防止剤[大内新興化学工業(株)製、ノクラック6C]1.0質量部、加硫促進剤[大内新興化学工業(株)製、ノクセラーNS]0.8質量部、ステアリン酸 1.0質量部及び硫黄 3.0質量部

からなるゴム組成物でゴム引きして打ち込み数50本/5cmで、幅5~20mmのストリップを作製し、該ストリップをタイヤ周方向に連続して螺旋状に巻回して形成した。これら試作タイヤは、表1に示すような構成のコードを表1に示す条件でディップ処理してベルト補強層に用いる以外、総て同一の構造を有する。なお、これらタイヤのベルト補強層は、図2に示す構造であり、ベルト補強層7Aは、ベルトよりもタイヤ幅方向外側にそれぞれ5mm広く、ベルト補強層7Bは、幅が30mmである。これらのタイヤに対し、後述する方法により高速耐久性、ロードノイズ及びフラットスポットを評価し、表1に示す結果を得た。

[0047] (1)高速耐久性

試作タイヤをサイズ6J-15のリムに組み付け、200kPaの内圧充填下、150km/hの速度で30分間走行させ、故障が無ければ速度を6km/hづつ上げていき、故障発生時の速度を測定し、比較例1の故障発生速度を100として指数表示した。指数値が大きくなる程、耐久限界速度が高く高速耐久性に優れることを示す。

[0048] (2)ロードノイズ

無響音室内にて表面の粗い直径3mのドラムを用い、試作タイヤに200kPaの内圧を 充填し、荷重4.7kN、速度60km/hの条件でタイヤをドラム走行させ、路面近傍よりマ イクにて音圧レベルを測定し、比較例1の音圧レベルを100として指数表示した。指数 値が大きくなる程、ロードノイズが小さく良好であることを示す。

[0049] (3)フラットスポット

試作タイヤをドラム上にて一定時間走行させ、充分高温となったタイヤに負荷をかけて完全に冷えるまで放置した後のタイヤの変形を、真円度の変化として測定することにより評価した。即ち、負荷の前後における真円度をそれぞれ測定して、その差をフラットスポット量として求め、比較例1のフラットスポット量を100として指数表示した。指数値が大きくなる程、フラットスポット量が小さく良好であることを示す。

[0050] [表1]

		比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2	実施例3
ペルト植物圏田コード材質		ナイロン		PET	PET	PET	PET
	dtex	1400/2	1400/2 1100/2	1100/2	1100/2	1100/2	1670/2
様り数(上核リ×下核リ)	回/100mm	13×13	13×13 47×47	47×47 47×47	47×47	26×26	39×39
機り係数	1	889	2204	2204	2204	1219	2254
2浴ホット処理時の張力	× 10 ⁻² N/tex	5.20	2.67	3.57	8.92	8.92	8.92
2浴ホット処理時の温度	ပွ	230	240	240	240	240	240
2浴ホット処理の処理時間	众	180	280	280	280	280	280
党温時44Nでの中間体度	8	4.84	4.40	3.33	2.68	2.26	1.84
160°C, 29.4N荷単時の弾性率	mN/dtex.%	1.34	2.10	2.41	2.63	3.87	4.52
石窟後のコードの伸び率	8	2.5	2.2	2.0	1.9	1.7	1.5
高速耐久性	指数	100	85	6	110	117	112
ロードノイズ	盐数	100	102	105	107	113	110
フラットスポット	指数	100	104	107	123	134	142
17.120177							

[0051] 表1の実施例1から明らかなように、コードの材質としてナイロンの代わりにPETを用い、2浴ホット処理時の張力を6.9×10⁻²N/tex以上とすることで、160℃での29.4N荷重時のコードの弾性率を2.5mN/(dtex・%)以上にすることができ、該コードをベルト補強層に適用することで、ナイロンコードを補強層に適用したタイヤ(比較例1)よりも高速耐久性を向上させることができる。また、実施例1のタイヤは、コードの材質としてナ

イロンの代わりにPETを用いているため、ロードノイズ及びフラットスポットが改善されていた。

[0052] 一方、2浴ホット処理時の張力が低い比較例2及び3のタイヤは、ロードノイズ及びフラットスポットが改善されるものの、コードの弾性率が不充分で接着性の低下に起因する高速耐久性の低下を補うことができず、比較例1のタイヤより高速耐久性が劣っていた。

請求の範囲

[1] ラジアルカーカスと、該カーカスのクラウン部の半径方向外側に配した少なくとも二枚のベルト層からなるベルトと、該ベルトの半径方向外側に配したベルト補強層とを 備える空気入りラジアルタイヤにおいて、

前記ベルト補強層がポリエチレンテレフタレートからなるコードをタイヤ周方向に連 続して螺旋状に巻回してなり、

前記コードは、160℃で測定した29.4N荷重時の弾性率が2.5mN/dtex・%以上であることを特徴とする空気入りラジアルタイヤ。

- [2] 前記コードが、熱可塑性重合体(A)、熱反応型水性ウレタン樹脂(B)及びエポキシ 化合物(C)を含み、前記熱可塑性重合体(A)の主鎖が付加反応性のある炭素-炭 素二重結合を実質的に有せず、ペンダント基として架橋性を有する官能基を少なくと も1つ有する接着剤組成物で接着剤処理されてなることを特徴とする請求項1に記載 の空気入りラジアルタイヤ。
- [3] 前記コードが、熱可塑性重合体(A)、熱反応型水性ウレタン樹脂(B)、エポキシ化合物(C)及びゴムラテックス(D)を含み、前記熱可塑性重合体(A)の主鎖が付加反応性のある炭素-炭素二重結合を実質的に有せず、ペンダント基として架橋性を有する官能基を少なくとも1つ有する接着剤組成物で接着剤処理されてなることを特徴とする請求項1に記載の空気入りラジアルタイヤ。
- [4] 前記熱可塑性重合体(A)の主鎖が直鎖状構造を主体としたエチレン性付加重合体及び/又はウレタン系高分子重合体よりなり、前記ペンダント基としての架橋性を有する官能基がオキソザリン基、ビスマレイミド基、(ブロックド)イソシアネート基、アジリジン基、カルボジイミド基、ヒドラジノ基、エポキシ基及びエピチオ基のうち少なくとも1つであることを特徴とする請求項2又は3に記載の空気入りラジアルタイヤ。
- [5] 前記コードが、 6.9×10^{-2} N/tex以上の張力をかけて接着剤処理を施してなることを特徴とする請求項1に記載の空気入りラジアルタイヤ。
- [6] 前記コードは、下記式(I): $\alpha = T \times D^{1/2} \quad \cdots \quad \text{(I)}$

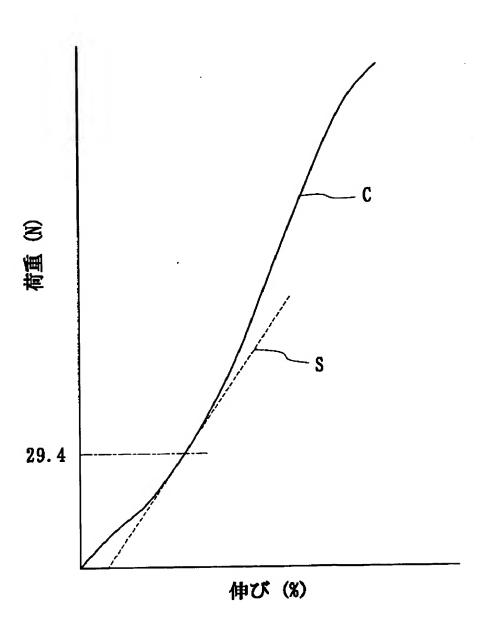
[式中、αは撚り係数で、Tは撚り数(回/100mm)、Dはコードの総繊度(dtex)を示す]

で表される撚り係数 α が500〜2500であることを特徴とする請求項1に記載の空気入りラジアルタイヤ。

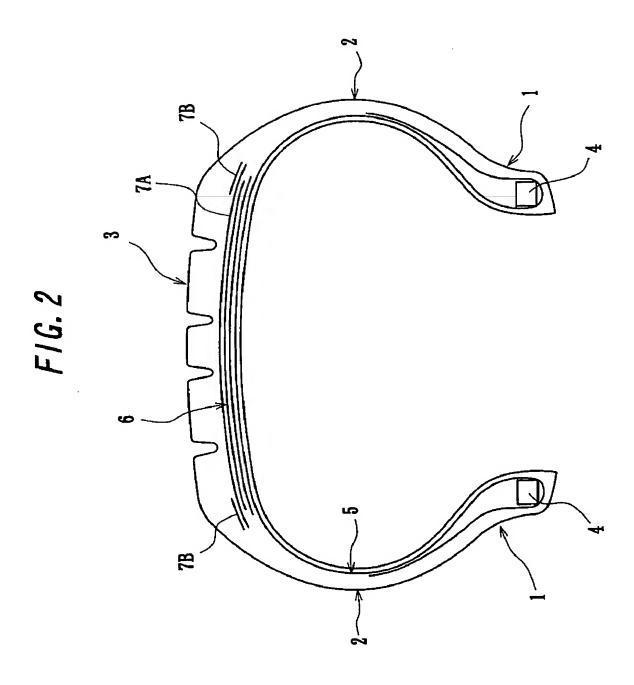
- [7] 前記コードは、加硫前のコード原長に対する加硫後のタイヤ中での伸び率が2%以下であることを特徴とする請求項1に記載の空気入りラジアルタイヤ。
- [8] 前記コードは、総繊度が1000~3500dtexであることを特徴とする請求項1に記載の 空気入りラジアルタイヤ。

[図1]

F/G. 1



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/014484

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ B60C9/22, 9/00, D06M15/55, 15/564, 15/693, C09J175/04					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS SEARCHED					
Int.Cl'	Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ B60C9/00-9/22, D06M15/00-15/715, C09J175/04 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Jitsuyo Kokai Ji	Shinan Koho 1926—1996 Tor tsuyo Shinan Koho 1971—2004 Jit	roku Jitsuyo Shinan Koho suyo Shinan Toroku Koho	1994-2004		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)					
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
х	JP 2001-063312 A (Bridgestone 13 March, 2001 (13.03.01), Par. Nos. [0013] to [0014], [0030] to [0036]; table 2; Partable 8; Fig. 1 (Family: none)	0019] to [0022],	1-8		
A	JP 2000-248254 A (Bridgestone Corp.), 12 September, 2000 (12.09.00), Full text; Figs. 1 to 2 & EP 1059346 A1		1-8		
A	JP 2003-220806 A (The Yokoham Ltd.), 05 August, 2003 (05.08.03), Full text; Figs. 1 to 5 (Family: none)	na Rubber Co.,	1-8		
× Further do	ocuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is		date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination			
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family			family		
Date of the actu 28 Dec	Date of the actual completion of the international search 28 December, 2004 (28.12.04) Date of mailing of the international search report 18 January, 2005 (18.01.05)				
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Authorized officer					
Facsimile No. Telephone No.		Telephone No.			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/014484

		2004/014484
C (Continuation)). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-180220 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 03 July, 2001 (03.07.01), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1-8
A	JP 09-066705 A (Bridgestone Corp.), 11 March, 1997 (11.03.97), Full text; Figs. 1 to 6 & EP 749854 A1	1-8

A. 発明の履 Int.Cl ⁷	はする分野の分類(国際特許分類(IPC)) B60C9/22, 9/00 D06M15/55, 15/564, 15/6 C09J175/04	6 9 3		
日本国実用新 日本国公開実 日本国登録実	最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年			
国際調査で使用	用した電子データベース(データベースの名称、 ・	調査に使用した用語)		
C 開油士:	スレ部みられる文献			
引用文献の	ると認められる文献		関連する	
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	きは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号	
X	JP 2001-063312 A 2001.03.13, 特許請求の範囲, 【0013【0022】, 【0030】-【0036】, 表 2 (ファミリーなし)	(株式会社ブリヂストン) 3】-【0014】, 【0019】-	1-8	
А	JP 2000-248254 A 2000.09.12, 全文, 第1-2図 &	(株式会社ブリヂストン) EP 1059346 A1	1 – 8	
A	JP 2003-220806 A 05,全文,第1-5図 (ファミリー	(横浜ゴム株式会社) 2003.08. -なし)	1 – 8	
X C欄の続きにも文献が列挙されている。		□ パテントファミリーに関する別	紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 28.12.2004		国際調査報告の発送月 8.1.20	05	
	の名称及びあて先	特許庁審査官(権限のある職員) 有田 恭子	4F 9540	
	:国特許庁(ISA/JP) 郵便番号100-8915 :都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101	内線 3430	

C(続き).	関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	JP 2001-180220 A (横浜ゴム株式会社) 2001.07. 03,全文,第1図 (ファミリーなし)	1 – 8	
A	JP 09-066705 A (株式会社ブリヂストン) 1997.03. 11,全文,第1-6図 & EP 749854 A1	1-8	
·			
	·		